

特許料
12,000円

特許 許 請 46

昭和 50年 3月26日

特許官長官印

発明の名称 フッ酸含有廃液からのフッ化カルシウム
回収法

発明者

住所 東京都立市幸町3丁目1番1号

株式会社 日立製作所 日立研究所内

氏名 鎌村 成翼

(氏名 3名)

特許申請人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所

代表者 吉山 博吉

50.3.26
出願第24

代理人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所 内

電路東京 370-2111 (大代表)

氏名 高橋 明

大

明細書

発明の名称 フッ酸含有廃液からのフッ化カルシウム回収法

特許請求の範囲

堿液にカルシウム化合物（石灰石、消石灰等）を添加し、pH = 2 - 3にて、フッ化カルシウムのみを選択的に沈殿させ、フッ酸含有廃液からのフッ化カルシウム回収法。

発明の詳細な説明

本発明は、廃水処理装置に係り、特に有害物質であるフッ素の回収に関するもの。

フッ素を含有する廃液の処理は、従来より消石灰又は石灰石等のカルシウム化合物により、フッ素をフッ化カルシウム（CaF₂）として沈殿分離することによりなされてきた。しかし廃液中にフッ素と同様にカルシウムと難溶性塩を生成する物質を含む場合は、フッ化カルシウムと同時にそれら難溶性カルシウム塩類が析出し、得られた沈殿中のフッ化カルシウム含量は低いものとなつてゐる。またフッ化カルシウムはきわめて難溶性であ

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-110498

⑫公開日 昭51. (1976) 9. 30

⑬特願昭 50-JF444

⑭出願日 昭50. (1975) 3. 26

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号 6Pf3 41

72004 41

6147 4A

6462 46

⑮日本分類

1F E22

1H17/A21

P1 CP2

1F API

⑯Int.Cl²

C01F 11/22

C02C 5/024

C01B 25/22

るため、添加した石灰石、消石灰等の粒子上に被膜を形成し、未反応物が残存し、スラグ中のフッ化カルシウム含量は低くなる。さらに消石灰で処理した場合、前述した被膜形成問題が生じるために過剰の消石灰を添加している。以上により処理pHは上昇し、廃液中に存在する重金属等も水酸化物等として沈殿析出し、得られたスラグ中のフッ化カルシウム含量を下げ、スラグは有効利用できずすぎるを得なかつた。

本発明は処理pHを下げることにより、廃液中のフッ素のみをフッ化カルシウム（CaF₂）として回収することにある。

本発明の要点はフッ素を含有する廃液にカルシウム化合物（消石灰、石膏、石灰石、堿化カルシウム等）を添加し、フッ素をフッ化カルシウムとして回収する場合に、前述の如く、廃液中にカルシウムイオンと反応して難溶性塩を作る物質（リン酸等）を含む時は、池液のpHを7の処理で生成したスラグ中に、それらのものが共存してくる。各種重金属イオンのpHによる溶解度の変

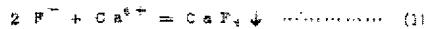
化を第1圖に示した。そのため処理pHを下げて磷酸ガルシウムの析出とリン酸カルシウムの析出をさせたが、高純度のフッ化カルシウムスラッシュを生成させることである。

本発明を実施する際のフローの例を第2圖(A), (B)に示した。

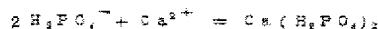
反応は固分、連続式どちらも可能であるが、固分操作で説明を加える。(A)においては、廃液貯槽1からリン酸等を含有する濃厚フッ酸含有廃液を反応槽2に入れ、処理剤槽4から石灰石等のカルシウム化合物を添加し、pH調節計5と調節弁6により反応槽のpHをpH=2~3の範囲におさえる30秒攪拌の攪拌反応後、脱水機3に導びきCaF₂スラッシュ8を回収する。(B)においては、廃液中の反応物の除去、反応槽2の初期純度等を考慮することにより、反応槽2で、石灰等のスクリーチ中に磨碎を施加し、所定のpHに調節する。以下は(A)の方式と同様である。

反応槽内においてはフッ素はカルシウムイオンと(1)式の如くに反応してフッ化カルシウムとなる。

また共存するリン酸は(2)式の如く反応してリン酸



=水素ガルシウムとなるが、この時の過剰度は多めで大きいため、スラッシュとして析めせず溶液中に残存する。また第1圖に示した如く、重金属



イオンもこのpH範囲においては、ほとんど水酸化物等として沈殿してくることはなく、廃液中のフッ酸だけがフッ化カルシウムとして析出する。

次に具体的実施例を示す。

(1) 第2圖(A)において、廃液貯槽1に供給されたフッ酸5000ppm、リン酸5000ppm、硝酸20000ppmの廃液100Lを反応槽2に送り、石灰石(CaCO₃ 98%)を添加して30分攪拌し、生成したスラリーを遠心分離器により固液分離した。フッ酸、リン酸の除去率およびスラッシュ中のフッ化カルシウム含量とpHとの関係を第3圖に示した。pHよりpH>3になると、リン酸の除去率が急激に増大し、スラッシュ中のCaF₂含量が低下する。またpH<2になると、フッ酸

の除去率が低下し、残留フッ素濃度が数百ppmとなる。そのため最適処理pHは2~3である。

(2) 第2圖(B)において、廃液貯槽1に供給されたフッ酸2wt%、リン酸1wt%、硝酸5wt%の廃液100Lを20wt%の炭酸カルスラリー50L中に添加し、30秒攪拌した所、pH=2.9となつた。フィルターブレスにより脱水後、乾燥しスラッシュを分析してスラッシュ中のフッ化カルシウム含量を求めた所83wt%であつた。天然の螢石(CaF₂)が純度70~80%であることを考えれば非常に純度が高く、有効利用できるものと考えられる。

(3) 第2圖と同様の廃液をpH=2.5で処理した所、脱水、乾燥後のスラッシュ中のフッ化カルシウム含量は91wt%であつた。

本発明による効果として次の項目があげられる。(1) 従来法においては、廃液処分していたスラッシュをフッ化カルシウムスラッシュとして有効利用可能な純度まで上昇できる。

(2) 広範囲なフッ素含有廃液に対応できる。

フッ化カルシウムの回収法を確立した。

(3) 処理剤として石灰石(CaCO₃)を用いた場合反応により発生するCO₂ガスを攪拌に有効利用することができる。

図面の簡単な説明

第1圖は各種金属イオンのpHによる溶解度の変化を示す図、第2圖(A), (B)は本発明を実施する際のフローを示した図、第3圖はpHによるフッ酸、リン酸の除去率の関係と、スラッシュ中のフッ化カルシウム純度の関係を示した線図である。

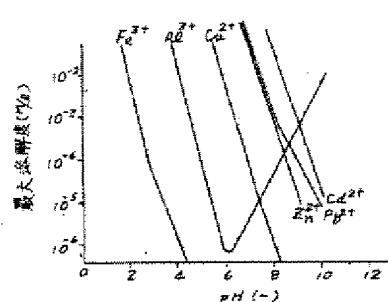
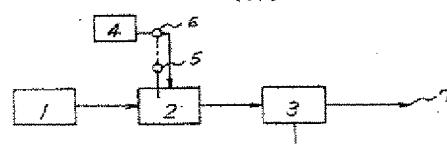
符号の説明

1	廃液貯槽
2	反応槽
3	脱水機
4	処理剤槽
5	pH調節計
6	pH調節弁
7	処理水
8	CaF ₂ スラッシュ

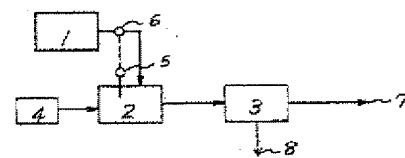
代理人 井端士



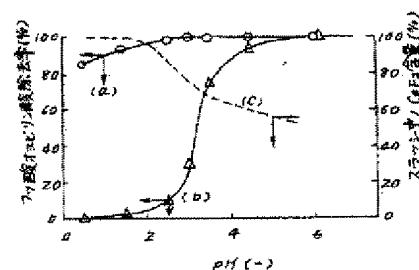
第1図

特許 昭51-110438 (3)
第2図 (A)

(B)



第3図



添附書類の目録

- (1) 明 標 月 1月
- (2) 請 願 月 1月
- (3) 契 約 月 1月
- (4) 付 文 類 月 1月

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発 明 者

名 前 号 群城県日立市幸町3丁目1番1号
会 社 株式会社 日立製作所 日立研究所内
氏 名 永 田 達 勝

住 所 同上

氏 名 大 谷 伸 二

住 所 同上

氏 名 岩 川 雅 仁